

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/066157 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 29/89, C01B 33/20, C07D 301/19, 303/04 LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01303 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 純 (YAMAMOTO, Jun) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県 袖ヶ浦市 代宿 9 8 - 4 4 0 5 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 神野 直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-46381 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A TITANIUM-CONTAINING SILICON OXIDE CATALYST

(54) 発明の名称: チタン含有珪素酸化物触媒の製造方法

(57) Abstract: A method for preparing a specific titanium-containing silicon oxide catalyst having a specific average pore diameter, a specific pore diameter distribution and a specific pore volume-to-weight ratio, which comprises a first step of admixing and agitating a silica source, a titanium source and a ternary ammonium ion in a liquid state as a mold material, to form a solid containing catalyst components and the mold material, wherein the resulting mixture contains an alkali metal in an amount satisfying the following formula (II) or (III): alkali metal / titanium ≤ 3 (mol / mol) (II) or alkali metal / $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ ≤ 0.3 (mol/mol) (III), and a second step of removing the mold material from the solid formed in the first step.

(57) 要約:

下記の第一工程及び第二工程を含む特定の細孔径、細孔径分布及び比細孔容量を有する特定のチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法であって、下記の第一工程及び第二工程を含む製造方法。

第一工程: シリカ源、チタン源及び型剤としての第 4 級アンモニウムイオンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程であって、調製混合物中のアルカリ金属の量が下記の式 (II) 又は (III) の範囲である

アルカリ金属/チタン ≤ 3 (mol / mol) (II)

アルカリ金属 / $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ ≤ 0.3 (mol / mol) (III)

第二工程: 第一工程で得た固体から型剤を除去する工程



OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

チタン含有珪素酸化物触媒の製造方法

5 技術分野

本発明は、チタン含有珪素酸化物触媒の製造方法及び触媒に関するものである。更に詳しくは、本発明は、たとえばハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る反応に用いることができ、高い活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法に関するものである。

10

背景技術

触媒の存在下、ハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る方法は公知である。ここで用いられる触媒として、たとえば米国特許4367342号には、特定のチタン含有珪素酸化物触媒が開示されている。しかしながら、従来の触媒は、より高い活性を発現させるという観点からは、十分に満足し得るものとは言い難いものであった。

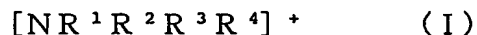
発明の開示

かかる現状において本発明が解決しようとする課題は、たとえばハイドロパーオキサイドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る反応に用いることができ、高い活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法に関するものである。

すなわち、本発明は、下記(1)～(4)の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法であって、下記の第一工程及び第二工程を含む製造方法に係るものである。

- (1) 平均細孔径が10 Å以上であること
- (2) 全細孔容量の90%以上が5～200 Åの細孔径を有すること
- (3) 比細孔容量が0.2 cm³/g以上であること

(4) 下記の一般式 (I) で表される第4級アンモニウムイオンを型剤として用い、その後該型剤を除去して得られるものであること



(式中、 R^1 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 R^2 ～ R^4 は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤としての第4級アンモニウムイオンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程であって、調製混合物中のアルカリ金属の量が下記の式 (II) 又は (III) の範囲である

$$\text{アルカリ金属/チタン} \leq 3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{II})$$

$$\text{アルカリ金属}/[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+ \leq 0.3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{III})$$

第二工程：第一工程で得られた固体から型剤を除去する工程

発明を実施するための最良の形態

本発明で得られる触媒は、下記 (1) ～ (4) の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物からなる触媒である。

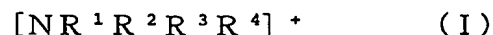
条件の (1) は平均細孔径が10 Å以上であることである。

条件の (2) は、全細孔容量の90%以上が5～200 Åの細孔径を有することである。

条件の (3) は、比細孔容量が0.2 cm³/g以上であることである。ここで、比細孔容量とは触媒1g当りの細孔容量を意味している。

上記の条件 (1) ～ (3) についての測定は、窒素、アルゴン等の気体の物理吸着法を用い、通常の方法により測定することができる。

条件の (4) は、下記の一般式 (I) で表される第4級アンモニウムイオンを型剤として用い、その後該型剤を除去して得られるものであることである。



(式中、 R^1 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 R^2 ～ R^4 は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

条件の (4) については、触媒の製造方法の部分で詳細に説明する。

本発明の触媒は、X線回折（XRD）において、面間隔 d を示すピークが存在してもよいし、存在しなくてよい。ここでいう面間隔 d を示すピークとは、固体が有する結晶性や規則性に由来するピークのことであり、アモルファスな部分に由来するブロードなピークは存在していてもかまわない。

- 5 本発明の触媒は、高活性であるという観点から、赤外線吸収スペクトルにおいて $960 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収ピークを有するものであることが好ましい。このピークはシリカ骨格内に導入されたチタンに対応するものであると考えられる。

- 10 本発明の製造方法の第一工程は、シリカ源、チタン源及び型剤としての第4級アンモニウムイオンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程であって、調製混合物中のアルカリ金属の量が下記の式（II）又は（III）の範囲である。

$$\text{アルカリ金属} / \text{チタン} \leq 3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{II})$$

$$\text{アルカリ金属} / [\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+ \leq 0.3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{III})$$

- 15 第一工程で用いる試薬は固体状の場合は溶媒に溶解又は分散した溶液として用いるとよい。

シリカ源としてはアモルファスシリカやアルコキシシラン、たとえばテトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、テトラプロピルオルトシリケート等があげられる。

- 20 チタン源としては、チタンアルコキサイド、たとえばチタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトライソブチル、チタン酸テトラ-2-エチルヘキシル、チタン酸テトラオクタデシルやチタニウム（IV）オキシアセチルアセトナート、チタニウム（IV）ジイソプロポキシビスアセチルアセトナート等が、又はハロゲン化チタン、たとえば四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等や硫酸チタニル等があげられる。

型剤としては下記の一般式（I）で表される第4級アンモニウムイオンが用いられる。



(式中、 R^1 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $R^2 \sim R^4$ は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

R^1 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、好ましくは炭素数10～18のものである。 $R^2 \sim R^4$ は炭素数1～6のアルキル基であり、

- 5 $R^2 \sim R^4$ の全てがメチル基であることが好ましい。一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオンの具体例としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ヘキサデシルピリジニウム等のカチオンをあげることができる。

- 10 また、これらの一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオンは単独で用いることもできるし、数種を混合させて用いてもよい。

- 溶媒の例としては、水やアルコール、たとえばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、ビニルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、
15 ベンジルアルコール等やジオール、またそれらの混合物などをあげることができる。

- シリカ源に対するチタン源の使用量はモル比で $10^{-5} \sim 1$ であり、好ましくは $0.00008 \sim 0.4$ である。また、これらのシリカ源及びチタン源の合計量に対する第4級アンモニウムイオンの使用量はモル比で $10^{-2} \sim 2$ とすることが好ましい。
20

- また、シリカ源とチタン源の反応を促進するために、混合溶液にアルカリ性又は酸性を付与させることが好ましい。アルカリ源としては第4級アンモニウムヒドロキシドが好ましく、例としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒ
25 ドロキシド等があげられるが、一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオンの水酸化物を用いるのがより好ましい。また酸の例としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸及び蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸があげられる。

混合・攪拌の温度は通常 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ である。混合・攪拌により固体が生成するが、更に固体を成長させるためにこれを熟成してもよい。熟成時間は

通常 180 時間以下であり、熟成温度は通常 0～200℃である。熟成時に加熱を要する場合は、溶媒の気化を避けるために耐圧容器に移して密閉して行うのが好ましい。

- 極めて高い活性の触媒を得るという本発明の目的を達成するために、以上の原料を混合して得られる調製混合物中のアルカリ金属の量が下記の式 (II) 又は (III) の範囲である必要がある。なお、該調製混合物はスラリー状あるいはゲル状であってもよい。

$$\text{アルカリ金属/チタン} \leq 3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{II})$$

$$\text{アルカリ金属} / [\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+ \leq 0.3 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{III})$$

- 10 更に好ましくは、下記の範囲である。

$$\text{アルカリ金属/チタン} \leq 1 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{II})$$

$$\text{アルカリ金属} / [\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+ \leq 0.1 \text{ (mol/mol)} \quad (\text{III})$$

調製混合物中のアルカリ金属の量が式 (II) の範囲外であり、かつ式 (III) 範囲外である場合は、極めて高い活性の触媒を得ることは困難である。

- 15 アルカリ金属の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等があげられ、該アルカリ金属は通常イオンの状態で存在する。

- 第一工程で得た固体は通常、濾別され乾燥される。乾燥時の温度は 120℃以下であり、好ましくは 100℃以下である。乾燥の雰囲気は空気又は窒素等の不活性気体をあげることができる。乾燥装置としては温風もしくは減圧装置を装着したコニカル乾燥機や棚段乾燥機をあげることができる。なお、減圧乾燥においては 200 mmHg 以下の減圧下に乾燥することが、低温度での乾燥の効率を高める観点から好ましい。

- 本発明の第二工程は、固体から型剤を除去する工程である。型剤の除去は第一工程で得た触媒成分及び型剤を含有する固体を空気下、400～700℃の高温で焼成するか又は溶媒による溶媒抽出操作に付すことにより容易に達成できるが、なかでも溶媒抽出により型剤を除去することがより好ましい。

溶媒による型剤を抽出する技術は、Whitehurstらによって報告されている（米国特許 5143879 号参照。）。抽出に用いる溶媒は、型剤に用いた化合物を溶解し得るものであればよく、一般に炭素数 1 から約 12 の常

温で液状のオキサ及び／又はオキシ置換炭化水素を用いることができる。この種類の好適な溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類（非環式及び環式のもの）及びエステル類を用いることができ、たとえば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、
5 n-ブタノール及びオクタノールのようなヒドロキシ置換炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのようなオキシ置換炭化水素；ジイソブチルエーテルやテトラヒドロフランのような炭化水素エーテル；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル及びプロピオン酸ブチルのような炭化水素エステル等があげられる。これらの溶媒の触媒に対する
10 重量比は、通常1～1000であり、好ましくは5～300である。また、抽出効果を向上させるために、これらの溶媒に酸又はそれらの塩を添加してもよい。用いる酸の例としては、塩酸、硫酸、硝酸、臭酸等の無機酸や有機酸であるギ酸、酢酸、プロピオン酸などがあげられる。また、それらの塩の例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等があげられる。
15 添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度は10mol/l以下が好ましく、5mol/l以下が更に好ましい。添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度が過大であると触媒中に存在するチタンが溶出し、触媒活性が低下する場合がある。

溶媒と触媒を十分に混合した後、液相部をろ過又はデカンテーションなどの
20 方法により分離する。この操作を必要回数繰り返す。また触媒層に抽出溶媒を流通させる方法により抽出することも可能である。溶媒抽出の終了はたとえば液相部の分析により知ることができる。抽出温度は0～200℃が好ましく20～100℃が更に好ましい。

上記の有機抽出溶媒を用いる代わりに、超臨界流体を用いて抽出を行うこと
25 も可能である。超臨界流体としては二酸化炭素が好ましい。二酸化炭素の臨界温度はおよそ31℃以上であり、抽出温度は31～100℃が好ましく、35～60℃が更に好ましい。臨界圧力はおおよそ7.4MPaであり、10～30MPaが好ましい。触媒1リットルに対して1分間当たり50～500gの超臨界二酸化炭素を抽出に使用し、抽出時間は4～20時間が好ましい。

抽出処理後に得られた固体には乾燥処理を施してもよい。すなわち、減圧下又は非還元性気体雰囲気下、たとえば窒素、アルゴン又は二酸化炭素もしくは酸素含有気体、たとえば空気の雰囲気下、好ましくは10～800℃、更に好ましくは50～300℃で加熱される。

- 5 抽出処理後に得られた溶液中の一般式（I）で表される第4級アンモニウムイオンは回収して第一工程の型剤原料として再使用することもできる。型剤原料として一般式（I）で表される第4級アンモニウムイオンの水酸化物を用いる場合には、抽出処理後に得られた溶液中の第4級アンモニウム塩をイオン交換することによって所望の型剤原料が得られる。該イオン交換は溶液中の第4級アンモニウム塩をメタノール等の溶媒中でアルカリ金属の水酸化物と混合したり、又はアルカリ金属の水酸化物で調整したイオン交換樹脂に第4級アンモニウム塩を含んだ溶液を接触することにより達成できるが、このときの条件はリサイクルされた型剤原料中のアルカリ金属イオンの量が前記の式（II）又は式（III）の範囲になるように条件を選ぶことが肝要である。
- 10 15 また抽出処理に用いた溶媒も蒸留などの通常の方法により回収して再使用することもできる。

触媒の製造にあたっては、触媒にシリル化処理を付す工程を用いることが、触媒の活性を高める観点から好ましい。

- 20 シリル化処理は、第二工程で得た触媒をシリル化剤と接触させ、触媒の表面に存在する水酸基をシリル基に変換することにより行われる。シリル化剤の例には、有機シラン、有機シリルアミン、有機シリルアミドとその誘導体、及び有機シラザン及びその他のシリル化剤があげられる。

- 有機シランの例としては、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロプロモジメチルシラン、ニトロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、ヨードジメチルブチルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、クロロジメチルシラン、ジメチル α -プロピルクロロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシラン、 t -ブチルジメチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、
- 25

n-ブチルジメチルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルビニルクロロシラン、
 5 ン、ベンジルジメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルビニルクロロシラン、トリベンジルクロロシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシランがあげられる。

有機シリルアミンの例としては、N-トリメチルシリルイミダゾール、N-t-ブチルジメチルシリルイミダゾール、N-ジメチルエチルシリルイミダゾール、N-
 10 ジメチル n-プロピルシリルイミダゾール、N-ジメチルイソプロピルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルジメチルアミン、N-トリメチルシリルジエチルアミン、N-トリメチルシリルピロール、N-トリメチルシリルピロリジン、N-トリメチルシリルピペリジン、1-シアノエチル（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルシリルアミンがあげられる。

15 有機シリルアミド及び誘導体の例としては、N,0-ビストリメチルシリルアセトアミド、N,0-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルヘプタフルオロブチルアミド、N-(t-ブチルジメチルシリル)-N-
 20 トリフルオロアセトアミド、N,0-ビス（ジエチルヒドロシリル）トリフルオロアセトアミドがあげられる。

有機シラザンの例としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、
 25 ン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザンがあげられる。

その他のシリル化剤としては、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルカーバメート、N,0-ビストリメチルシリルスルファメート、トリメチルシリルトリフル

オロメタンスルホナート、N,N'-ビストリメチルシリル尿素があげられる。好ましいシリル化剤はヘキサメチルジシラザンである。

本発明の触媒は、通常、触媒成分を含む固体を成型する工程により触媒成型体として用いられる。成型工程は、上述した型剤除去工程の前後及びシリル化工程後のいずれの段階で行ってもよいが、比表面積や細孔容量などの触媒物性の劣化を抑制するという観点から、型剤除去工程の前に行うことが好ましい。成型方法は圧縮成型、押し出し成型などのいずれの方法を用いてもよい。押し出し成型においては一般的に用いられる有機及び無機バインダーを用いることができるが、バインダーの添加により触媒活性の低下が引き起こされる場合がある。本触媒成型体の製造にあたり、触媒強度及び触媒物性の観点から圧縮成型法が最も好ましい。

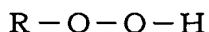
圧縮成型法としてはロールプレス成型（ブリケッティング、コンパクティング）、油圧プレス成型、打錠成型などをあげることができる。圧縮の圧力は通常0.1～10トン/cm²であり、好ましくは0.2～5トン/cm²であり、更に好しくは0.5～2トン/cm²である。圧力が低すぎると成型体の強度が不十分となる場合があり、一方圧力が高すぎると細孔が破壊され触媒物性が不十分なものとなる場合がある。圧縮成型を行うにあたり、触媒成分を含む固体が適量の水分を含んでいることが好ましく、これにより低い圧縮圧力でも十分な強度の成型体をつくることができる。圧縮成型に付す材の含水率は1～70重量%が好ましく、5～40重量%が更に好ましい。水分量は湿った固体を乾燥させる際の乾燥度で調整してもよいし、十分乾燥させた固体に水を加えて調整してもよい。また、所望の性能に支障をきたさない範囲で一般に用いられるバインダー等を加えてもよい。

成型体の形状は錠剤、球、リングなどいずれの形状であってもよい。そのままの形状で反応などに用いてもよいし、適当な大きさに破碎して用いてもよい。

本発明の触媒は、高い表面積と高度に分散したチタン活性点を有することから、選択的酸化反応、たとえばオレフィンのエポキシ化反応の他、有機化合物の各種酸化反応に用いることが可能である。また所望により、アルミナ等の第

三成分の添加で触媒の酸点をより強化することも可能であり、アルキル化反応や接触改質反応等にも使用することが可能である。

- 本発明の触媒は特にオレフィン型化合物とハイドロパーオキシドを反応させるオキシラン化合物の製造方法に最適に使用され得る。オレフィン型化合物
- 5 は、非環式、単環式、二環式又は多環式化合物であってよく、モノオレフィン型、ジオレフィン型又はポリオレフィン型のものであってよい。オレフィン結合が2以上ある場合には、これは共役結合又は非共役結合であってよい。炭素原子2～60個のオレフィン型化合物が一般に好ましい。置換基を有していてもよいが、置換基は比較的安定な基であることが好ましい。このような炭化水素
- 10 素の例にはエチレン、プロピレン、ブテンー1、イソブチレン、ヘキセンー1、ヘキセンー2、ヘキセンー3、オクテンー1、デセンー1、スチレン、シクロヘキセン等があげられる。適当なジオレフィン型化合物の例にはブタジエン、イソプレンがあげられる。置換基が存在してもよく、その例にはハロゲン原子があげられ、更にまた、酸素、硫黄、窒素原子を、水素及び/又は炭素原子と共に含有する種々の置換基が存在してもよい。特に好ましいオレフィン型化合物
- 15 はオレフィン型不飽和アルコール、及びハロゲンで置換されたオレフィン型不飽和炭化水素であり、その例にはアリルアルコール、クロチルアルコール、塩化アリルがあげられる。特に好適なものは炭素原子3～40個のアルケンであって、これはヒドロキシル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。
- 20 ハイドロパーオキシドの例として、有機ハイドロパーオキシドをあげることができる。有機ハイドロパーオキシドは、一般式



(ここにRは1価のヒドロカルビル基である。)

- を有する化合物であって、これはオレフィン型化合物と反応して、オキシラン化合物及び化合物R-OHを生成する。好ましくは、基Rは炭素原子を3～2
- 25 0個を有する基である。最も好ましくは、これは炭素原子3～10個のヒドロカルビル基、特に、第2又は第3アルキル基又はアラルキル基である。これらの基のうちで特に好ましい基は第3アルキル基、及び第2又は第3アラルキル基であって、その具体例には第3ブチル基、第3ペンチル基、シクロペンチル

基、2-フェニルプロピル-2基があげられ、更にまた、テトラリン分子の脂肪族側鎖から水素原子を除去することによって生じる種々のテトラニリル基もあげられる。

5 有機ハイドロパーオキサイドとしてクメンハイドロパーオキサイドを使用した場合には、その結果得られるヒドロキシル化合物は2-フェニル-2-プロパノールである。これは脱水反応によって α -メチルスチレンに変換できる。 α -メチルスチレンは工業的に有用な物質である。

10 有機ハイドロパーオキサイドとして第3ペンチルハイドロパーオキサイドを使用したときに得られる第3ペンチルアルコールの脱水反応によって生じる第3アミレンは、イソプレンの前駆体として有用な物質である。第3ペンチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル第3ペンチルエーテルの前駆体としても有用である。

15 有機ハイドロパーオキサイドとして t -ブチルハイドロパーオキサイドを使用したときに得られる t -ブチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル t -ブチルエーテルの前駆体として有用な物質である。

有機ハイドロパーオキサイド以外のハイドロパーオキサイドの例として過酸化水素をあげることができる。

20 過酸化水素は化学式 HOOH で表される化合物であって、通常水溶液の形で得ることができる。これはオレフィン型化合物と反応してオキシラン化合物及び水を生成する。

原料物質として使用される有機ハイドロパーオキサイド及び過酸化水素は希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

25 エポキシ化反応は溶媒及び／又は希釈剤を用いて液相中で実施できる。溶媒及び希釈剤は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキサイドがクメンハイドロパーオキサイドとその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

エポキシ化反応の終了後に、所望生成物を含有する液状混合物が触媒組成物
5 から容易に分離できる。次いで液状混合物を適当な方法によって精製できる。精製は分別蒸留、選択抽出、濾過、洗浄等を含む。溶媒、触媒、未反応オレフィン型化合物、未反応ハイドロパーオキサイドは再循環して再び使用することもできる。

本発明の触媒を用いた反応はスラリー、固定床の形で行うことができ、大規
10 模な工業的操作の場合には固定床を用いることが好ましい。本反応は回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応体を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

実施例

15 以下に実施例により本発明を説明する。

実施例 1

触媒の調製

16 重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（Kイオン0.1重量%含有）375.3gを攪拌し、これに室温でチタン酸テトラ
20 イソプロピル5.55gと2-プロパノール30.0gの混合溶液を滴下して加えた。30分間攪拌した後、テトラメチルオルトシリケート114.3gを滴下した。その後、室温で3時間攪拌を続けた。生じた沈殿をろ別した。得られた沈殿を減圧下、70℃で8時間乾燥した。乾燥して得られた白色固体50.0gに水6.5gを霧吹きで加え良く混合したものを、錠剤成型器（内径3c
25 m）を用いて1トン/cm²の圧力で圧縮成型した。得られた錠剤を破碎し、篩を用いて1.0～2.0mmの触媒成型体を得た。1.0mm以下の固体はリサイクルして、再度圧縮成型した。得られた1.0～2.0mmの触媒成型体を減圧下、70℃で8時間乾燥した。

次に、上記のとおり得られた成型体 10.0 g を内径 16 mm ϕ のガラス製
カラムに充填し 60℃加熱下、 $LHSV=6\text{ h}^{-1}$ で (1) 150 ml のメタノール
と濃塩酸 (含量 36 重量%) 3.0 g との混合溶液、(2) 100 ml のメ
タノールと濃塩酸 1.0 g との混合溶液、(3) 100 ml のメタノールを順
5 にカラムに通液した。液抜き後、120℃、10 mmHg で 1.5 時間減圧乾
燥させた。

上記のとおり得られた成型体 4.0 g をフラスコに入れ、ヘキサメチルジシ
ラザン 2.7 g、トルエン 40.0 g を混合し、攪拌下、1.5 時間加熱還流
した。混合物から濾過により液を除き、120℃、10 mmHg で 2 時間減圧
10 乾燥することにより触媒成型体を得た。得られた触媒成型体は、比表面積 95
8 m^2/g 、平均細孔径 30.9 Å、細孔容量 0.74 cc/g を有した。

プロピレンキサイド (PO) の合成

上記のとおり得られた触媒成型体を 25% クメンハイドロパーオキサイド
(CHPO) とプロピレン (C3') を用いてバッチ反応装置 (オートクレープ)
15 で評価した。触媒 1.0 g、CHPO 30.0 g、C3' 16.6 g をオートク
レープに仕込み、自生圧力下、反応温度 85℃、反応時間 1.5 時間 (昇温込
み) で反応させた。反応成績を表 1 に示す。

比較例 1

16 重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (Kイ
オン 1.3 重量%含有) 128.1 g を攪拌し、これに室温でチタン酸テトラ
20 イソプロピル 1.85 g と 2-プロパノール 10.0 g の混合溶液を滴下して
加えた。30 分間攪拌した後、テトラメチルオルトシリケート 38.1 g を滴
下した。以後の処理は実施例 1 と同様に行った。得られた触媒成型体は比表面
積 714 m^2/g 、平均細孔径 33.6 Å、細孔容量 0.60 cc/g を有した。
25 得られた触媒成型体を用い、実施例 1 と同様にバッチ反応装置で触媒性能を評
価した。反応成績を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
触媒		
調製混合物中 K^+		
K^+/Ti mol/mol	0.5	6.7
K^+ /型剤 ^{*1} mol/mol	0.05	0.65
比表面積 m^2/g	958	714
平均細孔径 \AA	30.9	33.6
比細孔容量 cc/g	0.74	0.60
反応結果		
CHPO 転化率 %	97.6	11.1
PO/C3' 選択率 % *2	98.4	-----

* 1 : ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン

* 2 : PO/C3' 選択率 = 生成 PO モル / 反応 C3' モル $\times 100$

5 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、たとえばハイドロパーオキシドとオレフィン型化合物からオキシラン化合物を得る反応に用いることができ、高い活性を発揮し得るチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記(1)～(4)の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒の製造方法であって、下記の第一工程及び第二工程を含む製造方法。

- 5 (1) 平均細孔径が10 Å以上であること
 (2) 全細孔容量の90%以上が5～200 Åの細孔径を有すること
 (3) 比細孔容量が0.2 cm³/g以上であること
 (4) 下記の一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオンを型剤(テンプレート)として用い、その後該型剤を除去して得られるものであること
- 10 $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ (I)
- (式中、R¹は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、R²～R⁴は炭素数1～6のアルキル基を表す。)
- 第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤としての第4級アンモニウムイオンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程
- 15 程であって、調製混合物中のアルカリ金属の量が下記の式(II)又は(III)の範囲である
- アルカリ金属/チタン ≤ 3 (mol/mol) (II)
- アルカリ金属/ $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ ≤ 0.3 (mol/mol) (III)
- 第二工程：第一工程で得た固体から型剤を除去する工程
- 20 2. 型剤除去工程が溶媒抽出操作により行われる請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. さらに下記の工程を有する請求の範囲第1項記載の触媒の製造方法。
- 第三工程：第二工程で得られた固体にシリル化処理を付すことにより、シリル化された触媒を得る工程
- 25 4. さらに下記の工程を有する請求の範囲第1項記載の触媒の製造方法。
- 第四工程：第二工程で得られた抽出液中に含有される型剤を第一工程にリサイクルして再使用する工程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J29/89, C01B33/20, C07D301/19, C07D303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-37/36, C01B33/20, C07D301/19, C07D303/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-107604 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims; examples & CN 1247101 A & CN 1248579 A & SG 73663 A1 & NL 1012748 C2 & NL 1012749 C2 & KR 2000-017002 A & KR 2000-017003 A & SG 82626 A & US 6323147 B1	1-4
Y	JP 8-253314 A (Tosoh Corp.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; Par. Nos. [0014], [0017]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 10-17319 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; Par. No. [0030] (Family: none)	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2002 (09.05.02)Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/52626 A1 (BASF AG.), 21 October, 1999 (21.10.99), & EP 1071506 A1 & AU 9933336 A & DE 19859561 A1 & CN 1305395 A & KR 2001-052243 A & ZA 2000-05466 A & JP 2002-511335 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/01303

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.¹ B01J29/89, C01B33/20, C07D301/19, C07D303/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.¹ B01J21/00-37/36, C01B33/20, C07D301/19, C07D303/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-107604 A (住友化学工業株式会社) 2000. 04. 18 請求の範囲、実施例 & CN 1247101 A & CN 1248579 A & SG 73663 A1 & NL 1012748 C2 & NL 1012749 C2 & KR 2000-017002 A & KR 2 000-017003 A & SG 82626 A & US 6323147 B1	1-4
Y	JP 8-253314 A (東ソー株式会社) 1996. 10. 01 請求の範囲、【0014】、【0017】、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 10-17319 A (三菱重工業株式会社) 1998. 01. 20 請求の範囲、【0030】 (ファミリーなし)	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 05. 02

国際調査報告の発送日 28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/52626 A1 (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1999.10.21 & EP 1071506 A1 & AU 9933336 A & DE 19859561 A1 & CN 1305395 A & KR 2001-052243 A & ZA 2000-05466 A & JP 2002- 511335 A	1-4